

JP2001239517

Publication Title:

METHOD FOR PRODUCING INORGANIC MATERIAL

Abstract:

Abstract of JP2001239517

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an inorganic material in which a sealer film improved in weatherability and flexibility without deteriorating water and moisture barrier properties and toughness is formed. **SOLUTION:** In the method in which the inorganic material, after being molded and cured, is coated with a water base sealer, a water base coating composition containing (I) an epoxy resin emulsion obtained by dispersing an acryl-modified epoxy resin (B) in water with the use of a modified epoxy resin (A) obtained by the reaction of a polyethylene glycol (a) 400-20,000 in number average molecular weight, a bisphenol type epoxy resin (b), a compound (c) having an active hydrogen group in a molecule, and a compound (d) having at least two active isocyanate groups in a molecule as a dispersion stabilizing resin and (II) an amine curing agent is used as the water base sealer. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-239517

(P2001-239517A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 2 8 B 11/04		B 2 8 B 11/04	4 G 0 5 5
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	A 4 J 0 3 8
5/02		5/02	
163/00		163/00	
163/10		163/10	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-55307 (P2000-55307)

(22) 出願日 平成12年3月1日 (2000.3.1)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 稲田 祐一

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 森本 和弘

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 宮崎 崇之

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機質材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐透水性や耐透湿性、強靱性を損なうことなく、耐候性や可撓性が向上したシーラー皮膜を形成してなる無機質材の製造方法を提供する。

【解決手段】無機質材を成形、養生した後、水性シーラーを塗装してなる無機質材の製造方法において、該水性シーラーとして、(I) 数平均分子量400~20,000のポリエチレングリコール(a)と、ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)と、1分子中に活性水素を1個有する化合物(c)及び1分子中に2個以上の活性なイソシアネート基を有する化合物(d)の反応により得られる変性エポキシ樹脂(A)を分散安定樹脂として、アクリル変性エポキシ樹脂(B)を水分散せしめてなるエポキシ樹脂系エマルジョン、及び(II)アミン硬化剤を含む水性塗料組成物を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無機質材を成形、養生した後、水性シーラーを塗装してなる無機質材の製造方法において、該水性シーラーとして、(I)数平均分子量400～20,000のポリエチレングリコール(a)と、ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)と、1分子中に活性水素を1個有する化合物(c)及び1分子中に2個以上の活性なイソシアネート基を有する化合物(d)の反応により得られる変性エポキシ樹脂(A)を分散安定樹脂として、アクリル変性エポキシ樹脂(B)を水分散せしめてなるエポキシ樹脂系エマルジョン、及び(II)アミン硬化剤を含む水性塗料組成物を用いることを特徴とする無機質材の製造方法。

【請求項2】アクリル変性エポキシ樹脂(B)が、エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル樹脂とを反応させてなる樹脂(B-1)である請求項1記載の無機質材の製造方法。

【請求項3】アクリル変性エポキシ樹脂(B)が、エポキシ樹脂に重合性不飽和モノマーをグラフト重合又は共重合させてなる樹脂(B-2)である請求項1記載の無機質材の製造方法。

【請求項4】重合性不飽和モノマーがカルボキシル基含有モノマーを含むものであり、グラフト重合又は共重合後にカルボキシル基とエポキシ基を反応させてなる請求項3記載の無機質材の製造方法。

【請求項5】樹脂(A)及び(B)の使用比が、固形分比で10/90～90/10の範囲内である請求項1記載の無機質材の製造方法。

【請求項6】水性シーラー塗装後に、連続して上塗り塗料を塗装する請求項1記載の無機質材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐透水性や耐透湿性、強靱性を損なうことなく、耐候性や可撓性が向上したシーラー皮膜を形成してなる無機質材の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術及びその課題】近年、建物の外壁材、瓦材として、無機材料を板状に成形した後、一次養生、オートクレーブ前シーラー塗布、乾燥、オートクレーブ養生、切削加工、プレヒートを行った後、オートクレーブ養生後シーラー塗装、ついで乾燥を行うことによりシーラー板が製造され、もしくは上記オートクレーブ養生後シーラー塗装後、上塗り塗装、乾燥を行うことにより上塗り塗装板が製造されている。

【0003】上記したオートクレーブ養生後シーラーとしては、有機溶剤系シーラーが多く使用されてきたが、公害、安全衛生面から水性シーラーに置き換わってきている。このような水性シーラーとしては、アクリルエマルジョン系シーラー、エポキシエマルジョン系シーラー

が主に使用されているが、アクリルエマルジョン系シーラーでは有機溶剤系シーラーにくらべ耐透水性などのバリア性が劣り、エポキシエマルジョン系シーラーではシーラー板として出荷された場合、耐候性が劣ることから屋外で日光にさらされた場合、変色、上塗りの付着性不良などの問題を起こすことがあった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリエチレングリコールで変性されたエポキシ樹脂を分散安定樹脂としてアクリル変性エポキシ樹脂を水分散せしめてなるエポキシ樹脂系エマルジョンを含む水性塗料をオートクレーブ養生後シーラーとして用いることにより、エポキシ樹脂の特長である耐水性や強靱性を損なうことなく、耐候性や可撓性が向上したシーラー皮膜が形成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0005】即ち本発明は、無機質材を成形、養生した後、水性シーラーを塗装してなる無機質材の製造方法において、該水性シーラーとして、(I)数平均分子量400～20,000のポリエチレングリコール(a)と、ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)と、1分子中に活性水素を1個有する化合物(c)及び1分子中に2個以上の活性なイソシアネート基を有する化合物(d)の反応により得られる変性エポキシ樹脂(A)を分散安定樹脂として、アクリル変性エポキシ樹脂(B)を水分散せしめてなるエポキシ樹脂系エマルジョン、及び(II)アミン硬化剤を含む水性塗料組成物を用いることを特徴とする無機質材の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で使用される変性エポキシ樹脂(A)は、ポリエチレングリコール(a)と、ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)と、1分子中に活性水素を1個有する化合物(c)及び1分子中に2個以上の活性なイソシアネート基を有する化合物(d)の反応により得られる樹脂である。

【0007】上記ポリエチレングリコール(a)は、数平均分子量400～20,000で、下記式 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ($n=13\sim714$) で示されるポリエーテルジオールである。数平均分子量が400未満では親水性が劣って樹脂(A)の水分散性が低下し、一方20,000を越えると樹脂(A)の結晶性が高くなるので好ましくない。

【0008】上記ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)は、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するものであり、特にビスフェノール系化合物とエピハロヒドリン、例えばエピクロロヒドリンとの縮合反応によって得られるビスフェノールのジグリシジルエーテルが可撓性及び防食性の点から好適である。

【0009】該ビスフェノール系化合物としては、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパ

ン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン等が挙げられる。

【0010】特に、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などが好適に使用できる。該ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)は、エポキシ当量が約150~5000、好ましくは約160~1000であることが望ましい。

【0011】上記1分子中に活性水素を1個有する化合物(c)は、上記変性エポキシ樹脂(A)中のイソシアネート基のブロックングのために使用されるものである。該化合物(c)としては、例えばメタノール、エタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の1価アルコール；酢酸、プロピオン酸等の1価カルボン酸；エチルメルカプタン等の1価チオール；ジエチルアミン等の第2級アミン；ジエチレントリアミン、モノエタノールアミン等の1個の2級アミノ基又はヒドロキシル基と1個以上の第1級アミノ基を含有するアミン化合物の第1級アミノ基をケトン、アルデヒドもしくはカルボン酸と例えば100~230℃の温度で加熱反応させることによりアルジミン、ケチミン、オキサゾリンもしくはイミダゾリンに変性した化合物；メチルエチルケトキシムのようなオキシム；フェノール、ノニルフェノール等のフェノール類等が挙げられる。これらの活性水素基含有化合物(c)は一般に30~2,000、好ましくは30~200程度の分子量を有することが望ましい。

【0012】上記1分子中に2個以上イソシアネート基を有する化合物(d)としては、従来公知の脂肪族系、脂環族系、芳香族系のポリイソシアネート化合物が使用でき、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなど、及びこれらのビウレット化物やイソシアヌレート化物などが挙げられる。これらは1種又は2種以上併用して使用できる。

【0013】上記(a)~(d)の各成分の反応割合は一般には下記の範囲内とするのが適当である。(a)の水酸基と(d)のイソシアネート基との当量比は、1/1.2~1/10、好ましくは1/1.5~1/5、さらに好ましくは1/1.5~1/3、(c)の水酸基と(d)のイソシアネート基との当量比は、1/2~1/100、好ましくは1/3~1/50、さらに好ましくは1/3~1/20、(a)、(b)及び(c)の水酸

基の合計量と(d)のイソシアネート基との当量比は、1/1.5以下、好ましくは1/0.1~1/1.5、さらに好ましくは1/0.1~1/1.1とするのが適当である。

【0014】上記変性エポキシ樹脂(A)の製造は、上記(a)~(d)の各成分を混合し、実質的に未反応のイソシアネート基が存在しなくなるまで反応させることによる。

【0015】本発明で使用されるアクリル変性エポキシ樹脂(B)は、主として、エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル樹脂とを反応させてなる樹脂(B-1)、エポキシ樹脂と酸無水基含有アクリル樹脂とを反応させてなる樹脂(B-2)、エポキシ樹脂に重合性不飽和モノマーをグラフト重合又は共重合させてなる樹脂(B-3)から選ばれる少なくとも1種のアクリル変性エポキシ樹脂である。

【0016】上記アクリル変性エポキシ樹脂(B)に使用されるエポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、かつ平均エポキシ当量が約150~約1,000の範囲内、好ましくは約150~約500の範囲内のエポキシ樹脂である。該エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、上記エポキシ樹脂を二塩基酸等で変性したエポキシエステル樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂等を挙げることができ、具体的にはDER-331J(ダウケミカル社製)、EPON#828、834、806H(油化シェル社製)、GY#260(旭チバ社製)、エポミックR#140P(三井石油化学工業社製)、エポトートYD128(東都化成社製)、ERL-4221、4229(ユニオンカーバイド社製)、デナコールEX-830(長瀬化成工業社製)等の市販品を使用することができる。尚、該エポキシ樹脂は、平均エポキシ当量が約150~約1,000の範囲内のものがよいとしたが、例えばエポキシ当量約1,500前後のエポキシ樹脂を併用しても、全体として平均エポキシ当量が約150~約1,000の範囲内のエポキシ樹脂の混合物であれば使用可能である。

【0017】上記アクリル変性エポキシ樹脂(B-1)に使用されるカルボキシル基含有アクリル樹脂は、通常、重量平均分子量が3,000~50,000、好ましくは5,000~20,000の範囲内、樹脂酸価が3~300、好ましくは10~100mg KOH/gの範囲内のもので、カルボキシル基含有モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーを常法により共重合させて得られる。

【0018】カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-カルボキシエチル

(メタ)アクリレート、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリレート、5-カルボキシペンチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0019】その他の重合性不飽和モノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸*i*-プロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*i*-ブチル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ステアрил、アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1~24のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；(メタ)アクリル酸メトキシブチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2~18のアルコキシアルキルエステル；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2~8のヒドロキシアルキルエステル；エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシリル基含有モノマー；スチレン、 α -メチルスチレン、塩化ビニル、ブタジエン等が挙げられる。これらは1種または2種以上併用して使用できる。

【0020】アクリル変性エポキシ樹脂(B-1)は、上記エポキシ樹脂及びカルボキシル基含有アクリル樹脂を、該エポキシ樹脂中のエポキシ基とカルボキシル基含有アクリル樹脂中のカルボキシル基との当量比が1:0.05~1:0.5の範囲内となるような配合で混合し、例えばエポキシ基/カルボキシル基反応触媒の存在下で通常1~10時間程度反応させて得られる。エポキシ基/カルボキシル基反応触媒としては、例えば、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルフォスフォニウムブロマイド、トリフェニルベンジルフォスフォニウムクロライド等の4級塩触媒；トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン類等を挙げることができる。また反応温度は、120~150℃程度が適当である。

【0021】上記アクリル変性エポキシ樹脂(B-2)に使用される重合性不飽和モノマーとしては、上記アクリル変性エポキシ樹脂(B-1)に使用されるカルボキシル基含有アクリル樹脂での説明で列記したカルボキシル基含有モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーか

ら適宜選択して使用することができる。

【0022】該アクリル変性エポキシ樹脂(B-2)は、上記エポキシ樹脂100重量部に対して上記重合性不飽和モノマーを10~2,000重量部の範囲内となる割合で混合し、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等の重合開始剤、好ましくはグラフト化を効率良く進行させるためにベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤の存在下、60~150℃程度の範囲内で通常1~10時間程度加熱反応させればよい。

【0023】特に上記アクリル変性エポキシ樹脂(B-2)としては、重合性不飽和モノマーがカルボキシル基含有モノマーを含むものであり、エポキシ樹脂へのグラフト重合又は共重合後にカルボキシル基とエポキシ基とを反応させてなるものが好適である。該カルボキシル基とエポキシ基との反応は、その当量比が1:0.05~1:0.5の範囲内となる割合とし、例えば前記エポキシ基/カルボキシル基反応触媒の存在下で通常1~10時間程度加熱反応させて得られる。反応温度は、120~150℃程度が適当である。

【0024】このように前記変性エポキシ樹脂(A)を分散安定樹脂として、上記アクリル変性エポキシ樹脂(B)をそれ自体既知の方法で水性媒体中に水分散せしめて、エポキシ樹脂系エマルジョン(I)が得られるものである。その際の樹脂(A)及び(B)の使用比は、固形分比で10/90~90/10、好ましくは15/85~50/50の範囲内が好適である。該使用比範囲を超えて樹脂(A)が少ないと分散性が不良になるので好ましくない。

【0025】本発明では、上記の通り得られるエポキシ樹脂系エマルジョン(I)、及びアミン硬化剤(II)を含有する水性塗料組成物を水性シーラーとして使用するものである。

【0026】上記アミン硬化剤(II)としては、活性水素当量が40~300の範囲内である硬化剤である従来公知のエポキシ樹脂用硬化剤を使用することができる。具体的には、例えば、メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、1,3-ビスアミノシクロヘキシルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ジメチルエタノールアミン、ポリオキシプロピレンポリアミン等のポリアミン類；該ポリアミンのエポキシ樹脂アダクト物、ケチミン化物、ポリアミドアミン類、ポリアミド樹脂等を挙げることができ、これらは1種又は2種以上混合して使用することができる。

【0027】また乳化性、作業性を容易にするために、前記変性エポキシ樹脂(A)に活性水素を有するアミシ化合物を実質的にエポキシ基が検出されなくなる程度まで反応させてなるアミン付加変性エポキシ樹脂を分散安定樹脂として、上記ポリアミン類等の中の疎水性のもの

を水性媒体中に分散してなるものをアミン硬化剤(II)として用いてもよい。

【0028】該活性水素を有するアミン化合物としては、例えばジエチルアミン、ジエタノールアミン等の第2級モノアミン；ジエチレントリアミン、エチルエミノエチルエミン、モノエタノールアミンなどの第1級アミノ基をケチミンで変性した化合物；ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミンなどの第3級アミンと有機酸との塩などが挙げられる。

【0029】上記水性塗料組成物において、前記エポキシ樹脂系エマルジョン(I)とアミン硬化剤(II)の使用比は、通常、該アミン中の活性水素とエポキシ樹脂中のエポキシ基のモル比が10/90~70/30、好ましくは20/80~60/40の範囲内となるように選択される。

【0030】上記水性塗料組成物には、更に必要に応じて着色顔料、体質顔料、防食顔料等の顔料類；硬化触媒、界面活性剤、消泡剤、顔料分散剤、沈降防止剤、増粘剤、有機溶剤、造膜助剤、塗面調整剤、可塑剤、防腐剤等の塗料用添加剤、さらに前記(I)以外の水溶性樹脂やコロイダルディスパージョン等を配合することができる。

【0031】上記の通り得られる水性塗料組成物は、エポキシ樹脂系エマルジョン(I)等を含む塗料主剤とアミン硬化剤(II)からなる2液型塗料であり、使用直前に混合され塗装に供されるものである。

【0032】本発明方法は、無機質材を成形、養生した後、水性シーラーを塗装してなる無機質材の製造方法において、該水性シーラーとして上記水性塗料組成物を用いてなるものである。

【0033】本発明方法において無機質材とは、セメントを主成分とし、これにパルプやロックウールなどの補強繊維、珪砂などの珪酸質材料、さらには無機質充填剤を配合した組成物を、抄造法あるいはプレス成形などの手段により成形して水硬化させてなる無機質硬化材(例えば、珪酸カルシウム板、石綿セメント板、木片セメント板、パルプセメント板、軽量気泡コンクリート板)などである。

【0034】該無機質材の養生としてはオートクレーブ養生を行う場合と行わない場合があるが、オートクレーブ養生を行わない場合は、1次養生後に、オートクレーブ養生を行う場合にはオートクレーブ養生の後に塗装するのが望ましい。オートクレーブ養生は、特に制限なしに窯業系基材で採用されている条件で行うことができる。オートクレーブ養生を行わない場合には、下地処理としてアクリルエマルジョン、エポキシエマルジョンなどの処理剤を塗布した後に上記水性塗料組成物を塗装してもよい。オートクレーブ養生を行う場合には、通常、オートクレーブ養生時のエフロ発生を抑制するためにオートクレーブ前シーラーが塗装されるので、オートクレ

ーブ養生後、オートクレーブ前シーラー皮膜上に上記水性塗料組成物が塗装されることになる。オートクレーブ前シーラーは従来公知のものが使用できる。

【0035】本発明方法では、上記水性塗料組成物を塗装固形分1~50重量%、好ましくは3~45重量%の濃度で使用するのが適当である。該塗装固形分が1重量%未満では、塗装膜厚を確保するために塗装回数が多くなって塗装作業性が悪くなり、一方50重量%を超えると基材に対する浸透性が劣り基材(オートクレーブ前シーラーが塗布されている場合にはオートクレーブ前シーラー皮膜)との付着性が悪くなるので好ましくない。

【0036】本発明方法では、上記水性塗料組成物の塗布量(固形分換算)を1~200g/m²、好ましくは5~150g/m²の範囲内とするのが適当である。塗布量が1g/m²未満になると耐透水性、耐透湿性が低下し、一方200g/m²を超えると耐ブロッキング性等が低下するので好ましくない。

【0037】上記水性塗料組成物の塗装方法には、特に制限なく、スプレー塗装、ローラー塗装、刷毛塗装、浸漬塗装、フローコーター(カーテンフローコーターなど)など従来公知の方法が採用でき、通常の乾燥炉、熱風乾燥炉、ジェットヒーターなどで雰囲気温度50~200℃、好ましくは70~150℃で10秒~30分、好ましくは20秒~20分、さらに好ましくは30秒~10分程度乾燥させるのがよい。

【0038】本発明方法では、無機質材を成形、養生した後、水性シーラーとして上記水性塗料組成物を塗装してシーラー塗装無機質材とするものであるが、さらに上塗り塗料を塗装して上塗り塗装無機質材とすることもできる。

【0039】該上塗り塗料としては、特に制限なく従来公知の水性、有機溶剤型、無溶剤型などの上塗り塗料を使用でき、例えばアクリル樹脂系、ウレタン樹脂系、塩化ビニル樹脂系、繊維素樹脂系、シリコン樹脂系、ポリエステル樹脂系、アルキド樹脂系、フッ素樹脂系及びこれらの2種以上の変性樹脂やブレンド樹脂などをバインダー成分とするものが挙げられる。また上塗り塗料はラッカータイプもしくは架橋タイプのいずれにおいても使用することができる。さらに上塗り塗料としては上記樹脂系の塗料を顔料を含むエナメル塗料としても、顔料を含まないクリアー塗料としてもよい。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、ポリエチレングリコールで変性されたエポキシ樹脂を分散安定樹脂としてアクリル変性エポキシ樹脂を水分散せしめてなるエポキシ樹脂系エマルジョンを含む水性塗料をオートクレーブ養生後シーラーとして用いることにより、エポキシ樹脂の特長である耐水性や強靱性を損なうことなく、耐候性や可撓性が向上したシーラー皮膜が形成してなる無機建材が得られる。

【0041】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0042】エポキシ樹脂エマルジョンの製造

製造例1

数平均分子量4000のポリエチレングリコール600部、プロピレングリコールモノメチルエーテル135部及び「エピコート828」（油化シェルエポキシ（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量184~194）3800部を混合し100℃で均一になった後、トリエンジイソシアネート522部を添加し2時間反応させた後、120℃に昇温し、さらに4時間反応させた。イソシアネート価が0.5以下になったことを確認し、プロピレングリコールモノメチルエーテル1170部を添加し希釈した。得られた分散安定樹脂（A）は、不揮発分90%、エポキシ当量は498

アクリル酸	45部
スチレン	50部
メチルメタクリレート	305部
ヒドロキシエチルアクリレート	100部
ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	25部

製造例2

反応容器にエチレングリコールモノブチルエーテル400部及び「エピコート1001」（油化シェルエポキシ（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量450~500）500部を仕込み、窒素気流下で130℃に加熱し、下記のビニルモノマー及び重合開始剤を3時間で滴下し、滴下後2時間熟成した。次いで、テトラエチルアンモニウムブロマイド0.3gを仕込

アクリル酸	20部
スチレン	50部
メチルメタクリレート	330部
ヒドロキシエチルアクリレート	100部
ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	25部

製造例3

容器にエチレングリコールモノブチルエーテル400部を仕込み、「エピコート1001」（油化シェルエポキシ（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量450~500）1000部を溶解した。次いでその中に、製造例1で得た分散安定樹脂（A）278部を添加し、さらに水1447部を攪拌しながら添加し、エポキシ樹脂エマルジョン（B-3）を得た。得られたエポキシ樹脂エマルジョン（B-3）は、不揮発分40%、エポキシ当量は476（固形分）であった。

【0046】水性塗料組成物の作成

作成例1

水50部、チタン白（「CR-97」、商品名、石原産業（株）社製）50部、タルク（「Sタルク」、商品名、日本タルク（株）社製）50部、「ノプコサント

（固形分）であった。

【0043】次いで別の反応容器にエチレングリコールモノブチルエーテル400部及び「エピコート828」（油化シェルエポキシ（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量184~194）500部を仕込み、窒素気流下で130℃に加熱し、下記のビニルモノマー及び重合開始剤を3時間で滴下し、滴下後2時間熟成した。次いで、テトラエチルアンモニウムブロマイド0.3gを仕込み、約2時間反応を行い、樹脂酸価が0.3mg KOH/g以下になったところで、上記の通り得た分散安定樹脂（A）278部を添加した。さらに、水1422部を攪拌しながら添加し、アクリル変性エポキシ樹脂エマルジョン（B-1）を得た。得られたアクリル変性エポキシ樹脂エマルジョン（B-1）は、不揮発分40%、エポキシ当量は501（固形分）であった。

【0044】

45部
50部
305部
100部
25部
み、約2時間反応を行い、樹脂酸価が0.3mg KOH/g以下になったところで、製造例1作成した分散安定樹脂（A）278部を添加した。さらに、水1422部を攪拌しながら添加し、アクリル変性エポキシ樹脂エマルジョン（B-2）を得た。得られたアクリル変性エポキシ樹脂エマルジョン（B-2）は、不揮発分40%、エポキシ当量は980（固形分）であった。

【0045】

20部
50部
330部
100部
25部
K」（商品名、サンノプロ（株）社製、分散剤）2部、「ノプコスパス44C」（商品名、サンノプロ（株）社製、分散剤）2部を混合し、ペイントシェーカーで分散して顔料ペーストを製造した。

【0047】上記エマルジョン（B-1）200部に、該顔料ペースト150部と「エボルジョンEB-1」（商品名、日本エヌエスシー（株）社製、アミン硬化剤）35部を配合し攪拌混合して水性塗料①を作成した。

【0048】作成例2、3

作成例1において、エマルジョン（B-1）の代わりにエマルジョン（B-2）、（B-3）を夫々用いる以外は作成例1と同様に配合して各水性塗料②、③を作成した。

【0049】作成例4

「ポリトロンJ1351」(商品名、旭化成(株)社製、不揮発分50%アクリルエマルジョン)(エマルジョンaとする)の200部に、ブチルセロソルブ15部、上記顔料ペースト150部を配合し攪拌混合して水性塗料④を作成した。

【0050】作成例5

「エポルジョンEA-3」(商品名、日本エヌエスシー(株)社製、エポキシ樹脂エマルジョン)(エマルジョンbとする)200部に、上記顔料ペースト150部、「エポルジョンEB-1」(商品名、日本エヌエスシー(株)社製、アミン硬化剤)60部を配合し攪拌混合して水性塗料⑤を作成した。

【0051】無機質材の製造

実施例1～6及び比較例1～3

上記の通り作成した各水性塗料①～⑤を、表1に示す通り、スレート板(基材A)、ケイカル板(基材B)、及びポルトランドセメントと珪砂粉末とバルブからなるセメント組成物をオートクレーブ中で180℃、8時間、10気圧にて養生して得た基材密度1.3の無機質材(基材C)の基材上に、固形分塗布量で60g/m²になるよう夫々塗装して各塗板を得た。

得られた各塗板を、下記の性能評価試験に供した。その結果を表1に示す。

(*1)耐透水性:各塗板を、JIS K 5400のロート法で耐透水性を評価した。透水量が1ml/24h以下を○、1ml/24hを超えて3ml/24h以下のものを△、3ml/24hを超えるものを×とした。

(*2)基材付着性:各塗板に、4mm間隔で5×5マスの基盤目をカッターナイフでいれ、セロテープ(登録商標)で剥離試験をおこなった。25マスのすべてが剥離せず残っているものを○、20～24マス残っているものを△、剥離せずに残っているのが19マス以下のものを×とした。

(*3)耐候性:各塗板を、サンシャインウェザオメーターで500時間試験を行なった。この試験板の外観が試験前と変わらないものを◎、色味の変化はあるが色差が0.5以下のものを○、色味の変化はあるが色差が0.5を超えて1以下のものを△、チョーキング、われなどの外観異常を起こしているものを×とした。

【0052】実施例7～10及び比較例4～6

上記の通り作成した各水性塗料①～⑤を、表2に示す通り、スレート板(基材A)上に、固形分塗布量で60g/m²になるよう夫々塗装し、次いで(a)アクリル系上塗り塗料(「IMコート5111」、関西ペイント社製)もしくは(b)アクリルシリコン系上塗り塗料(「IMコート5315」、関西ペイント社製)を固形分塗布量が60g/m²になるよう塗装して各塗板を得た。

得られた各塗板について、上記(*2)基材付着性の試験と同様の評価をおこなった。その結果を表2に示す。

【0053】

【表1】

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
基材	A	B	C	A	B	C	A	A	A
水性塗料種	①	①	①	②	②	②	③	④	⑤
評価項目									
耐透水性	○	○	○	○	○	○	○	△	○
基材付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	△
耐候性	○	○	○	○	○	○	×	◎	×

【0054】

【表2】

	実施例				比較例		
	7	8	9	10	4	5	6
水性塗料種	①	①	②	②	③	④	⑤
上塗り塗料種	a	b	a	b	a	a	b
上塗り付着性	○	○	○	○	○	△	○

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C09D 171/00

識別記号

FI
C09D 171/00

サーチコード(参考)
Z

(72)発明者 篠原 政明
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 野田 純生
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 西田 礼二郎
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

Fターム(参考) 4G055 AA02 AC01 BA02 BA36 BA38
4J038 CA051 CA052 CC021 CC022
CC081 CC082 CD071 CD072
CE051 CE052 CG141 CG142
CH031 CH032 CH041 CH042
CH071 CH072 CH121 CH122
CH131 CH132 CL001 CL002
CP101 CP102 DB031 DB032
DB041 DB042 DB061 DB062
DB221 DB222 DB381 DB382
DB392 DB471 DB472 DF041
DF042 DG161 DG162 DH002
GA07 JB04 JB05 JB07 JB09
JB18 KA03 MA08 MA10 NA01
NA03 NA04 NA07 NA12 NA24
PA07 PA14 PB05 PC03 PC04